

УТВЕРЖДЕНО
на заседании Ученого совета
НАО «КазНУ им. аль-Фараби».
Протокол № 10 от 13.05.2023 г.

**Программа вступительного экзамена
для поступающих в докторантуру
на группу образовательных программ
D108 - «Наноматериалы и нанотехнологии»**

1. Общие положения.

1. Программа составлена в соответствии с Приказом Министра образования и науки Республики Казахстан от 31 октября 2018 года № 600 «Об утверждении Типовых правил приема на обучение в организации образования, реализующие образовательные программы высшего и послевузовского образования» (далее – Типовые правила).

2. Вступительный экзамен в докторантуру состоит из написания эссе, сдачи теста на готовность к обучению в докторантуре (далее - ТГО), экзамена по профилю группы образовательных программ и собеседования.

Блок	Баллы
1. Эссе	10
2. Тест на готовность к обучению в докторантуре	30
3. Экзамен по профилю группы образовательной программы	40
4. Собеседование	20
Всего проходной	100/75

3. Продолжительность вступительного экзамена - 4 часа, в течение которых поступающий пишет эссе, проходит тест на готовность к обучению в докторантуре, отвечает на электронный экзаменационный билет. Собеседование проводится на базе вуза до вступительного экзамена.

2. Порядок проведения вступительного экзамена.

1. Поступающие в докторантуру на группу образовательных программ D108 - «Наноматериалы и нанотехнологии» пишут проблемное / тематическое эссе. Объем эссе – не менее 250-300 слов.

2. Электронный экзаменационный билет состоит из 3 вопросов.

Темы для подготовки к экзамену по профилю группы образовательной программы.

Основные понятия и определения науки о наносистемах и нанотехнологии.

История развития нанотехнологий и наноматериалов. Базовые термины и понятия. Объекты и методы нанотехнологий. Основы классификации наноматериалов. Примерыnanoобъектов и наносистем, их особенности, свойства и области применения. Фуллерены, фуллериты, графены, нанотрубки, нановолокна, аэрогели – структура, физические свойства, области применения. Принципы и перспективы развития нанотехнологий. Углеродные нанотрубки. Одностенные и многостенные нанотрубки. Свойства углеродных нанотрубок в зависимости от хиральности.

Наноматериалы, наночастицы и их классификация.

Неорганические и органические функциональные наноматериалы. Гибридные (органо-неорганические и неоргано-органические) материалы. Биоминерализация и биокерамика. Наноструктурированные 1D, 2D и 3D материалы. Мезопористые материалы. Молекулярные сита. Нанокомпозиты и их синергетические свойства. Конструкционные наноматериалы. Виды наночастиц. Квантовые точки, квантовые проволоки. Приемы получения и стабилизации наночастиц.

Основные принципы формирования наносистем.

Физические и химические методы. Методы получения нанообъектов «сверху — вниз». Методы получения нанообъектов «снизу — вверх». Механоактивация и механосинтез нанообъектов. Технологии синтеза нанообъектов (химическое осаждение из газовой фазы (CVD), физическое осаждение из газовой фазы (PVD)). Процессы зародышеобразования в газовых и конденсированных средах. Гетерогенное зародышеобразование, эпитаксия и гетероэпитаксия. Методы химической гомогенизации (соосаждение, золь-гель метод, криохимическая технология, пиролиз аэрозолей, сольвотермальная обработка, сверхкритическая сушка).

Механизмы образования сферических и трубчатых наночастиц.

Дислокационная модель, пар-жидкость-криSTALLический (ПЖК) механизм роста, карбидный механизм. Модели образования и роста наночастиц. Дислокационная модель Сирса. Пар-жидкость-криSTALLический (ПЖК)-механизм Вагнера-Элиса. Карбидный механизм, лимитирующие стадии. Кватаронная модель образования частиц. Магнитный механизм образования нанотрубок.

Коллоидная химия нанообъектов. Капиллярность и смачивание.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Капли на твёрдой и жидкой поверхности. Полное и неполное смачивание. Поверхностные (электростатические и молекулярные) и капиллярные силы. Гистерезис угла смачивания: роль химической неоднородности и шероховатости. Супергидрофобные поверхности. Динамика смачивания и растекания.

Применение наноматериалов

Исторический аспект в области использования наноматериалов. Применение сажи обладающей гидрофобными свойствами. Конструкционные наноматериалы. Наносорбенты и их применение. Применение наноразмерных катализаторов. Области применения графена, углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Дисциплина «Физико-химические основы получения наноматериалов и наноструктур»

Основные технологии получения наноматериалов

Классификация методов получения наноматериалов. Технологии, основанные на химических процессах. Технологии, основанные на физических процессах. Метод

порошковой металлургии. Поверхностные технологии. Методы интенсивной пластической деформации. Комплексные методы синтеза. Синтез нанодисперсных материалов. Синтез наноструктурированных композитов.

Методы нанослоевого синтеза.

Атомно-молекулярная эпитаксия, молекулярная и химическая сборка, молекулярное наслаждение методом Ленгмюра-Блоджетт. Методы синтеза наноструктурированных материалов: вакуумно-плазменный и химический синтез фуллереноподобных материалов, углеродных нанотрубок, многослойных нанокомпозитов. Золь-гель технологии. Синтез полимеров и полимерных композиций.

Методы синтеза углеродных нанотрубок.

Дуговой метод получения углеродных нанотрубок. Метод лазерной абляции. Получение УНТ методом CVD. Пиролитический метод синтеза УНТ. Синтез УНТ в пламени. Электрохимический синтез нанотрубок. Образование углеродных нанотрубок в пламенах. Влияние электрического поля на механизмы синтеза углеродных нанотрубок в пламени.

Методы синтеза фуллеренов.

Газофазный синтез. Синтез в дуговом разряде. Термическое каталитическое разложение углеводородов. Пиролитический метод. Синтез гетерофуллеренов. Методы получения эндо- и экзо-фуллеренов. Синтез фуллеренов в пламени. Влияние электрического поля на механизмы синтеза фуллеренов. Синтез фуллеренсодержащей сажи.

Синтез гидрофобных материалов и покрытий.

Виды и классификация гидрофобных материалов и покрытий. Синтез сажи обладающей супергидрофобными свойствами в пламени. Механизм сажеобразования. Влияние электрического поля и катализаторов на свойства супергидрофобной сажи.

Методы получения нанопорошков, нановолокон.

Механохимический синтез наноматериалов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Газофазный синтез. Плазмохимический синтез. Образование углеродной фазы в процессе каталитического крекинга углеводородов. Методики карбонизации и зауглероживания образцов. Неуглеродные нанотрубки.

Получение наночастиц.

Физические методы синтеза. Получение с помощью молекулярных пучков. Плазменно-химический метод. Метод испарения-конденсации. Метод импульсного радиолиза. Химические методы: восстановление из растворов, золь-гель переход, криотехнология. Синтез в пористых средах, микроэмulsionях и мицеллах. Структура и свойства кластеров. Фрактальные и плотноупакованные кластеры. Типы химических реакций с участием кластеров. Теоретическая модель кластера

Основы процесса получения наночастиц в жидких средах.

Особенности получения наноматериалов в жидких средах. Зародышеобразование и рост наночастиц. Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Влияние различных параметров системы на скорость зародышеобразования и кинетику роста нанокристаллов. Критический размер зародыша, зависимость от параметров системы. Кинетика роста наночастиц. Скорость роста, влияние пересыщения, ионного равновесия. Стабилизация наночастиц.

Синтез наночастиц методами осаждения.

Основные химические реакции, приводящие к синтезу наночастиц в жидких средах и их контролируемому выделению из растворов. Получение наночастиц золота. Синтез наночастиц серебра, платины, палладия и других благородных металлов. Способы стабилизации наночастиц в растворах – электростатическая, адсорбционная, хемосорбционная. Кинетический контроль роста наночастиц. Основные факторы, влияющие на размер наночастиц. Применение методов осаждения для синтеза наночастиц, состоящих из сплава металлов, со структурой ядро-оболочка, многослойных структур. Синтез наночастиц оксидов металлов и нанокомпозитов.

Модификация поверхности твердых тел.

Особенности поверхностных свойств твердых тел различной химической природы. Влияние химического состояния поверхности на физические и химические свойства твердых тел. Методы модификации поверхности: физическое (легирование, ионная имплантация, нанесение тонких пленок и покрытий) и химическое (изменение функционального покрова) модификация.

Механизмы образования сферических и трубчатых наночастиц.

Дислокационная модель Сирса. Пар-жидкость-кристалл (ПЖК)-механизм Вагнера-Элиса. Карбидный механизм, лимитирующие стадии. Кватаронная модель образования частиц. Магнитный механизм образования нанотрубок.

Дисциплина «Экспериментальные методы исследования наноматериалов и наноструктур»

Общая характеристика и классификация методов.

Взаимодействие излучения с веществом. Поглощение, испускание, рассеяние. Спектроскопические и дифракционные методы. Энергетические характеристики различных методов спектроскопии. Чувствительность и разрешающая способность. Характеристическое время метода.

Методы исследования наноразмерных систем

Общие представления о методах изучения физических, химических, биологических свойств наносистем. Микроскопические методы исследования. Основные принципы, направления и объекты исследований. Разрешающая способность. Элементы оптико-электронных приборов. Основные принципы действия электронных микроскопов. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Зондовая сканирующая микроскопия (сканирующая, тунNELьная, атомно-силовая, ближнепольная оптическая). Принцип работы зондовых микроскопов. Растворная электронная микроскопия. Применение электронной микроскопии в нанотехнологии. Дополнительные возможности зондовой микроскопии: атомные манипуляции и литография.

Методы колебательной спектроскопии. ИК-спектры и комбинационное рассеяние света

Возможности методов ИК-спектроскопии и КРС, их применение в химии. Правила отбора и интенсивность в ИК и КРС-поглощении. Частоты и формы нормальных колебаний молекул. Учет симметрии молекулы. Анализ нормальных колебаний молекулы по экспериментальным данным. Сопоставление ИК- и КР-спектров и выводы о симметрии молекул. Техника и методики ИК-спектроскопии и спектроскопии КР. Аппаратура ИК-спектроскопии. Аппаратура спектроскопии КР, преимущества лазерных источников возбуждения. Метод КАРС. Сравнение методов ИК- и КР-спектроскопии, их достоинства и недостатки.

Методы электронной спектроскопии. УФ-спектроскопия

Эмиссионная УФ-спектроскопия, как метод исследования двухатомных молекул. Абсорбционная спектроскопия в видимой области. Техника и методика абсорбционной спектроскопии в видимой и УФ-областях. Исследуемые образцы. Чувствительность метода, его достоинства и недостатки.

Метод электронного парамагнитного резонанса ЭПР

Физические основы явлений электронного парамагнитного (спинового) резонанса и ядерного магнитного резонанса (ЭПР и ЯМР). Спины и магнитные моменты ядер и электронов. g-фактор и его значение. Анизотропия g-фактора. Спин-орбитальная связь. Снятие вырождения спиновых состояний в постоянном магнитном поле. Условие ЭПР. Заселенность уровней энергии, насыщение, релаксационные процессы и ширина сигнала. Форма линии. Сверхтонкое расщепление сигнала ЭПР при взаимодействии электрона с одним и несколькими ядрами. Число компонентов мультиплета, распределение

интенсивностей. Константы СТС. Блок-схема ЭПР-спектрометра, особенности эксперимента, достоинства и ограничения метода.

Метод ЯМР

Условие ЯМР. Релаксационные процессы. Химический сдвиг и спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР. Константа экранирования ядра. Относительный химический сдвиг, его определение и использование в химии. Спин-спиновое взаимодействие ядер, его природа, число компонентов мультиплетов, распределение интенсивности, правило сумм. Анализ спектров ЯМР первого и не первого порядка. Протонный магнитный резонанс, ЯМР на ^{13}C и других ядрах. Метод двойного резонанса. Техника и методика эксперимента. Блок-схема спектрометра ЯМР, типы спектрометров. Характер образцов. Структурный анализ. Изучение процессов комплексообразования. Изучение быстропротекающих процессов. Сравнение метода ЯМР с другими методами, его достоинства и ограничения. Принципы спектроскопии лазерного магнитного резонанса (ЛМР).

Метод газовой хроматографии

Физико-химические основы хроматографических процессов. Классификация методов хроматографии. Параметры хроматографического пика. Варианты газовой хроматографии. Блок-схема хроматографа.

Влияние температуры на хроматографический процесс. Использование методов программируемого изменения температуры. Виды детекторов. Методы качественного и количественного хроматографического анализа.

Метод масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия в сопоставлении с другими физическими методами исследования. Классификация приборов. Принцип действия масс-спектрометра, основные характеристики. Виды масс-анализаторов: время пролетный; радиочастотный; квадрупольный; ионно-циклотронного резонанса и др. Блок-схема масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором. Методы введения проб в масс-спектрометр. Сочетание с газовым хроматографом. Молекулярные пучки. Эффузионные ячейки. Прямой ввод твердых проб.

Рентгеновская спектроскопия. Физические основы рентгеновского метода анализа.

Рентгеновская дифрактометрия. Типы и характеристики трубок и детекторов рентгеновского излучения. Дифрактометрия (съемка и расчет дифрактограмм). Идентификация вещества (фаз вещества) по межплоскостным расстояниям и измерение параметров ячейки. Оптические системы, дифракция на кристаллической решетке. Уравнение Вульфа-Брэгга. Особенности современной аппаратуры для исследования фазового состава и параметров структуры полукристаллических материалов, включая тонкие пленки, покрытия и наноразмерные порошки.

3. Список использованных источников.

Основная:

1. Мансуров З.А., Шабанова Т.А. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. - Алматы, «Қазақ университеті», 2008. – 208 с.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004.
4. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. - М.: Техносфера, 2005.
5. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. - М.: БИНОМ, 2007. – 134 с.
6. Нажипкызы М., Бейсенов Р.Е., Мансуров З.А. Физико-химические основы нанотехнологий и наноматериалов – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 214 с.7

7. Нажипкызы М., Бейсенов Р., Мансуров З. Физико-химические основы нанотехнологий и наноматериалов: Учебное пособие. – Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2018. – 196 с.
8. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. НАНОМАТЕРИАЛЫ. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. - М.: 2014 – 125с.
9. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. - Алматы: «Қазақ университеті», 2012. – 318 с.
10. Мансуров З.А., Захидов А.А., Нажипкызы М., Смагулова Г.Т., Султанов Ф.Р. Углеродные наноматериалы / Монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 306 с.
11. Колесников Б.Я., Мансуров З.А. Физические методы исследования в химии. - Алматы, 2000.
12. Нажипкызы М. Образование фуллеренов и гидрофобной сажи в углеводородных пламенах – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 114 с.
13. Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері. Алматы, «Қазақ университеті» баспасы, 2012 ж.
14. Базыль О.К. Введение в курс «Физические методы исследования в химии» : учеб. пособие. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. – 132 с.
15. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014 г.
16. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир, 2006.
17. Гриненко Е.В., Федулина Т.Г., Васильев А.В. - СПб.: СПбГЛТУ, 2018. - 102 с. Физико-химические методы анализа органических соединений (ультрафиолетовая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса) «Санкт-Петербургский Государственный Технический Университет имени С.М. Кирова», Санкт-Петербург. 2018.

Дополнительная:

1. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Изд-во «Машиностроение – 1», 2003 – 112 с.
2. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
3. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены: Учебное пособие / «Экзамен», 2005, 688 с.
4. Келсалл Р., Хэмли А., Геогеган М. Научные основы нанотехнологий и новые приборы. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. - 528с.
5. Фистуль В.Т. Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы. - М.: МИСиС, 1995.
6. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. - МГУ, М., 1980.
7. Мансуров З. А. Химическая физика: учеб. пособие - Алматы: Қазақ ун-ті, 2015. – 417с
8. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы в химии. Резонансные и оптические методы. - М., «Высшая школа», 1989.
9. Абдулкаримова Р.Г. Физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие / Р.Г. Абдулкаримова. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. -180.
10. Мансуров З.А. (чл. редкол.), Алиев Е.Т., Дмитриев Т.П. и др. Аддитивные технологии (3D-принтинг) монография. - Алматы: Қазақ ун-ті, 2017. - 191 с.